

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-184058

(43)Date of publication of application : 05.07.1994

(51)Int.Cl. C07C 69/86
C07C 68/06
// C07B 61/00

(21)Application number : 05-217952

(71)Applicant : BAYER AG

(22)Date of filing : 11.08.1993

(72)Inventor : SCHOEN NORBERT
BUYSCH HANS-JOSEF
WAGNER PAUL
LANGER REINHARD DIPL CHEM DR

(30)Priority

Priority number : 92 4226756 Priority date : 13.08.1992 Priority country : DE

(54) PREPARATION OF DIARYL CARBONATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To continuously prepare diaryl carbonates or alkyl aryl carbonates from dialkyl carbonates and phenols using an ordinary transesterification catalyst by first allowing the starting material to react in a liquid phase in a countercurrent and then finishing this reaction in a reaction column.

CONSTITUTION: This diaryl carbonate is prepared from dialkyl carbonates and phenolic compounds through transesterification in the presence of a transesterification catalyst at from 60 to 320° C in an apparatus composed of two columns in a continuous process. In the first column, an associated alkyl aryl carbonate is essentially produced from the starting material, and in the second column, further transesterification and disproportionation are carried out.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.04.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3413612

[Date of registration] 04.04.2003

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-184058

(43) 公開日 平成5年(1994)7月5日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 69/56	Z	9279-4H		
69/06	Z	9279-4H		
	A	9279-4H		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数1(全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平5-217952	(71) 出願人	360023607 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト BAYER AKTIENGESELLS CHAFT ドイツ連邦共和国デー51368 レーフエル クーゼン (番地なし)
(22) 出願日	平成5年(1993)8月11日	(72) 発明者	ノルベルト・シエン ドイツ連邦共和国デー47800クレーフェルト・ビルヘルムスホーフアレー82
(31) 優先権主張番号	P 4 2 2 6 7 5 5 . 0	(72) 発明者	ハンス・ヨゼフ・ブイシユ ドイツ連邦共和国デー47800クレーフェルト・ブランデンブルガーシュトラッセ28
(32) 優先日	1992年8月13日	(74) 代理人	弁理士 小田島 平吉
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジアリールカーボネート類の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 開始材料を最初に液相中向流で反応させそして反応カラムの中でこの反応を完結にまで持っていく。通常のエステル交換触媒を用いてジアルキルカーボネート類とフェノール類とからジアリールカーボネート類もしくはアルキルアリールカーボネート類を製造する連続方法を提供する。

【構成】 ジアルキルカーボネート類とフェノール系化合物から、連続操作として、2つのカラムから成る装置中60-320℃で、エステル交換触媒の存在下、エステル交換を行い、ここで、第一カラムの中で本質的に開始材料から関連アルキルアリールカーボネートを生じさせ、第二カラムの中で更に一層のエステル交換と不均等化を行うことでジアリールカーボネートを製造する。

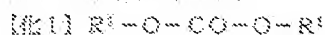
【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) 第一カラムの中で、芳香族ヒドロキシル化合物を液体状態でヘッドから底部に送り込み、そしてジアルキルカーボネートを気体状態で上記液体流れに向かい合うように送り込み、ここで、この温度を100から300℃、好適には120から250℃、特に好適には150から240℃の範囲に維持し、そしてこの圧力を0.5から20バール、好適には0.8から15バール、特に好適には0.9から10バールの範囲に維持し、そしてここで、該ジアルキルカーボネートは、基礎的アルコールを、ジアルキルカーボネートとアルコールの全重量を基準にして0から5重量%、好適には0.1から3重量%、特に好適には0.2から2重量%部を含んでおり、

b) 該第一カラムのヘッドで、該ジアルキルカーボネートの基礎となっておりそしてエステル交換で放出される該アルコールを気体状態で取り出し、そして該第一カラムの底部で、本質的にアルキルアリアルカーボネートから成る部分的に反応したエステル交換生成物を液体状態で取り出し、

c) 該第一カラムの底部流れを、第二カラムの中心部分の中に送り込み、ここで、該第一カラムから送り込まれる該底部流れの沸点に応じて、この温度を60から320℃、好適には65から305℃、特に好適には65から250℃の範囲に維持し、そしてこの圧力を0.05から10バール、好適には0.01から5バール、特に好適には0.2から2バールの範囲に維持し、そしてここで、送り込まれる該底部流れの中に含まれている該アルキルアリアルカーボネートが該第二カラムの中心部分から出て行って本質的にそのヘッドにもその底部にも行くことができないように、この第二カラムに温度勾配をかけ、そして

d) 該第二カラムのヘッドで、ジアルキルカーボネートと該基礎的アルコールと過剰の芳香族ヒドロキシル化合物の混合物を取り出し、そしてこの第二カラムの底部で、アルキルアリアルカーボネートと芳香族ヒドロキシル化合物を含んでいてもよいジアリアルカーボネートを取り出す、ような方法で、続いて連続されている2つのカラムの中でエステル交換反応を行うことを特徴とする、エステル交換反応で知られているようなカラム装置中、本質的に公知のエステル交換触媒の存在下、0.1から10モル、好適には0.2から5モル、特に好適には0.5から3モルの式



【式中、 R^1 は、直鎖もしくは分枝のC₁-C₄-アルキル、シクロペンチルまたはシクロヘキシルを表す】を有するジアルキルカーボネート類と1モルの式



【式中、 Ar^1 は、下記の意味を有する】を有する芳香族ヒドロキシル化合物とのエステル交換を行うことによ

る、式



【式中、 Ar^1 は、未置換のフェニルまたはナフチルか、或は単置換から三置換されているフェニルを表し、ここで、これらの置換基は、同一もしくは異なり、C₁-C₄-アルキル、C₁-C₄-アルコキシおよびハロゲンから成る群に属している】を有するジアリアルカーボネート類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、開始生成物を最初に液相中向流で一緒に反応させそして反応カラムの中でこの反応を完結にまで待つて行くことを特徴とする、通常のエステル交換触媒を用いてジアルキルカーボネート類とフェノール類とからジアリアルカーボネート類もしくはアルキルアリアルカーボネート類を製造する連続方法に関する。

【0002】エステル交換を用い、炭酸の脂肪族エステル類とフェノール類から出発して炭酸の芳香族および脂肪族-芳香族エステル類（カーボネート類）を製造することは、原則として公知である。これは平衡反応であり、この平衡の位置は、ほとんど完全に、脂肪族置換されているカーボネート類の方向に移る。従って、芳香族カーボネート類とアルコール類から脂肪族カーボネート類を製造するのは比較的容易である。しかしながら、逆に芳香族カーボネート類の方向にこの反応を実施するためには、高度に望ましくない状態の平衡方向に移すことが必要とされており、ここでは、高い活性を示す触媒を用いる必要があるばかりでなく、適当な操作を用いる必要がある。

【0003】フェノール類を用いた脂肪族炭酸エステル類のエステル交換では、多数の有効な触媒、例えばアルカリ金属の水酸化物、ハロゲン化金属から成る群から選択されるルイス酸触媒 [DE-OS (ドイツ国公開明細) 25 28 412およびDE-OS (ドイツ国公開明細) 25 52 907]、有機錫化合物 [EP 879、EP 880、DE-OS (ドイツ国公開明細) 34 45 552、EP 838 766]、鉛化合物 (JP-87/176 932)、ルイス酸/プロトン酸触媒 [DE-OS (ドイツ国公開明細) 34 45 553] などが推奨されている。公知方法におけるこのエステル交換は、追加的分離カラムの有り無しに拘らず、大気圧または加圧下のバッチ式反応槽の中で行われている。この場合、最も高い活性を示す触媒を用いたとしても、中間的な変換率である、フェノールの約50%を達成する地点まででも、多量時間から成る反応時間が必要とされている。従って、DE-OS (ドイツ国公開明細) 34 45 552に記載されているように、種々の有機錫化合物を用いた、ジエチルカーボネートとフェノールとのバッチ式エステル交換を行う場合、180℃で約24時間から成る反応時間後に達成されるジフェニルカーボネートの収率は、20%を越える大きさのみであり、そしてEP-879に記載されているように、有機錫触媒を用いたフェノールとジメチルカーボネートとのバ

3

ッチ式エステル交換におけるフェノール変換率は、30時間後でも、理論値の34%である。

【0004】このことは、望ましくない熱力学的条件のため、高い活性を示す触媒系を用いた時でも、タンクまたは加圧オートクレーブ中で上記エステル交換反応を実施するのは、可能だとしても産業上の工程の意味で高度に不利である、と言うのは、必要とされる空間一時間収率が非常に劣っていると共に、高い反応温度における滞留時間が長く、そしてまた、エステル交換が不完全なことで、更に一層のエネルギーが必要とされる高い蒸留努力を要に行う必要があるからである。

【0005】このような操作はまた、高い選択性を示すエステル交換触媒を用い、そして高温で多数時間から成る長い滞留時間を用いたとしても、特に、顕著な割合で副反応、例えばエーテルの生成と共に二酸化炭素の消滅が生じることから不利である。

【0006】従って、エステル交換中に生じてくるアルコールをモレキュラーシーブに吸着させることで、所望生成物の方向に反応平衡をできるだけ迅速に移す試みが成された【DE-03 (ドイツ国公開明細) 33 08 921】。該反応アルコールを吸着させるには多量のモレキュラーシーブが必要とされ、この量は、放出されるアルコール量を大きく越えていることは、上記反応に関する記述から明らかである。加うるに、用いられたモレキュラーシーブは、短時間後に再生される必要があると共に、アルキルアリアルカーボネート中間体への変換率は比較的低い。このような方法は、従って、産業的に有利に利用され得るとは考えられない。

【0007】カラムの中で平衡反応、特にエステル化およびエステル交換反応を行い、このようにして有利に生成物が生じる方向にその平衡反応を移すことは公知である【例えば、U. Block, Chem.-Ing.-Techn. 49, 151 (1977); DE-03 (ドイツ国公開明細) 3 809 417; B. Schlieper, B. Gutsche, J. SmuckおよびL. Jernina, Chem.-Ing.-Techn. 62, 226 (1990); Ullmanns Encyclopaedie der Techn. Chemie, 「工業化学の百科事典」, 第4版, 3巻, 375頁, 1973; 同書, 第5版, 84巻, 321頁, 1992】。

【0008】EP 0 461 274 (WO 91/09822) には、次から次に連結されている1個以上の多段階カラムの中で芳香族カーボネート類を製造する連続エステル交換方法が記述されており、ここでは、ジアルキルカーボネート類もしくはアルキルアリアルカーボネート類をフェノール類と反応させた後、容易に揮発する生成物、即ち反応アルコール類とジアルキルカーボネート類が、該カラムのヘッドの所で取り出されており、そして高沸点の生成物、即ちアリアルカーボネート類が、該カラムの足部の所で取り出されている。

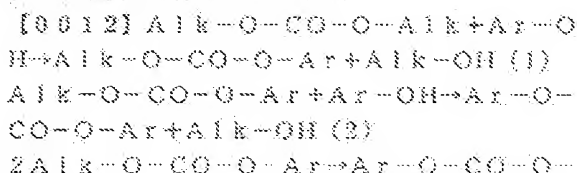
【0009】既に知られている工程原理、即ちカラム中でのエステル交換反応の実施を、ここでは、特定の課

4

題、即ちアルキルカーボネート類のエステル交換を行ってアリアルカーボネート類を生じさせる課題に適用する。しかしながら、このエステル交換をより有利に実施することを可能にする特別な工学手段、そしてこれらの装置と操作を、このように上に記述した困難なエステル交換に関する特別な課題に合わせることは示されていない。従って、例えば、2つの出発材料であるアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシル化合物を計量する様式は明らかに示されておらず、どちらも有利な技術であるとは強調されていない。例えばEP 0 461 274の図1に従う技術において、これらの2つの開始材料の混合物は、該カラムの上方部分の中に送り込まれており、そして低沸点の反応生成物、即ちアルコール類と未反応のジアルキルカーボネートは、このカラムのヘッドの所で取り出されており、そしてこのカラムの足部の所では、未反応のジアルキルカーボネート類および芳香族ヒドロキシル化合物と一緒に高沸点の反応生成物であるアルキルアリアルカーボネート類とジアリアルカーボネート類が取り出されている。EP 0 461 274の図式2に従う技術において、アルキルカーボネート類と芳香族ヒドロキシル化合物との混合物は、該カラムの2つの異なる地点、即ちこのカラムの上方および下方1/3の所で供給されており、そして出発材料/生成物混合物は、図1に従う技術と同様にして取り出されている。この本文中にもまた実施例の中にも、これらの開始材料を並流で送り込むのと向流で送り込むのとの間の明らかな差は示されていないが、これは、この工程の結果に対して大きな影響を示し得る。

【0010】更に、温度、圧力、触媒濃度および液体滞留時間に関する影響は考察されておらず、固定な具体例の中でさえも、述べられている範囲は非常に幅広く、例えば温度に関しては、100から280℃の範囲であり、圧力に関しては0.1から200バールの範囲であり、触媒濃度に関しては0.01から50重量%であり、そして液体の滞留時間は0.05から2時間である。

【0011】EP 0 461 274では、ジアルキルカーボネート類を交換させてジアリアルカーボネート類を生じさせる個々の反応において、各場合共好適である異なる操作、例えば下記の方程式1に従う、芳香族ヒドロキシル化合物と一緒にジアルキルカーボネート類を用いてアルキルアリアルカーボネート類を生じさせる第一エステル交換段階、方程式2に従う、ジアリアルカーボネート類を生じさせる第二エステル交換段階、そして方程式3に従う不均等化は考察されていない。



5



(ここで、Alk=アルキル、Ar=アリアル)

このEP 461 274の具体例は、本分野の技術者に対して、ジアルキルカーボネート類とフェノール類とのエステル交換はカラム中の公知方法による公知様式で連続的に実施され得るが、その変法、即ち高温であるか低温であるか、並流であるか向流であるか、低圧であるか高圧であるか、モル比が大きい小さいかなどは重要でないと言った結論を与える。簡単に言えば、このような特別なエステル交換課題の場合、改良の可能性およびそれ以上有利な操作の可能性は存在していないとの結論を与えるにちがいない。従って、述べられている実施例を用いることで、上記ヨーロッパ特許出願の実際の値を評価することができる。

【0013】これらの実施例から、フェノール類とジアルキルカーボネート類とのエステル交換の場合、上昇させた圧力および比較的高い温度でさえ、ジアルキルカーボネートのモル過剰量を3以上にしても、その変換率は1.0から1.5%の範囲と低く(最良の場合で約1.9%)、そして特に、達成される空間-時間収率は非常に低く0.02kg⁻¹h⁻¹のみである。とりわけ、非常に大きなカラム、即ち長さが6mであり容積が約300リットルの、20個のプレートを含むカラムが用いられていたことから、上記は特に驚くべきことである。ジアルキルカーボネート変換率を低くすることによる、ジアルキルカーボネートを過剰に用いることによって達成され得る高いフェノール変換率は、化学量論的理由で如何なる場合でも得られる必要がある。このことは、ヘッドの所で取り出されるジアルキルカーボネートが含有しているアルコール量は極めて低く、従って産業上の工程では、かなり多量の未反応開始生成物を循環させてこれらをその少量の反応アルコールから分離する必要があることを意味している。単位時間当たりの与えられた生産量に関する空間-時間収率が低いことで、反応槽が非常に大きくなると共に必要とされる蒸留容量も非常に大きくなる。

【0014】ジアリアルカーボネート類の産業合成に関しては、EP 0 461 274の記述に従うと、下流の第二カラムの中で行われている方程式3に従うアルキルアリアルカーボネート類の不均等化反応はより高い収率で進行しているが、このようなアルキルアリアルカーボネート類の不均等化は、フェノール類との更に一層のエステル交換と比較すると、あまり有利とはならないであろう。と言うのは、単に2個に1個のアルキルアリアルカーボネート分子がジアリアルカーボネート最終生成物に変換されて、その他の半分は開始ジアルキルカーボネートに戻されるからである。

【0015】かなりの量のフェノール類が存在しているにも拘らず、この第二反応段階では全くアルコールが生じておらず、従って、方程式2に従う第二エステル交換

6

段階が存在していないか或は有意でないことは、EP 0 461 274の実施例23から30[ここでは、続いて連結されている2つのカラム中での反応が記述されており、そしてこの第二カラムからのヘッド生成物の組成は、図式4または5の中のフィード流れ番号6として述べられている]から明らかである。

【0016】ジアリアルカーボネート類の製造、特にジメチルカーボネートとフェノールからジフェニルカーボネートを製造する産業工程において、重要なのはフェノール変換率ばかりでなく、特定のフェノール変換率を達成するために必要とされるジメチルカーボネート量およびそれから生じるジメチルカーボネート変換率も重要である。実際、達成され得るジメチルカーボネート変換率は低く、従ってそのカラムヘッドの所のジメチルカーボネート中のメタノール濃度は低く、例えばメタノール濃度は5から10重量%である。しかしながら、EP 0 461 274では、開始材料としての限定なしに、純粋なジメチルカーボネートまたはジェエルカーボネートが用いられている。ジアルキルカーボネート類に関して得られる変換率は低く、数パーセントのみであることを鑑み、これは理解され得ることであり、明らかに絶対的に必要である、と言うのは、平衡の位置が望ましくない位置であることから、もしアルコールが入っているジアルキルカーボネートを用いるとその変換率は更に低くなり、従って産業的に許容されるものでなくなるであろう。しかしながら、メタノールはジメチルカーボネートと一緒にあって、メタノールが70重量%でありジメチルカーボネートが30重量%である組成を有する共沸物を形成し、これを分離するには多大な蒸留努力が必要とされる。

【0017】しかしながら、該ジメチルカーボネート生成物流れから非常に少量の反応メタノールを除去するには、特に高い分離努力が必要とされ、その結果として、未反応のジメチルカーボネートを純粋な形態でこのエステル交換過程に戻すのは、非常に高い努力でもってのみ達成され得るものである。これもまた特に経済的重要性を有する、と言うのは、反応槽を1回通す間に達成され得るジメチルカーボネート変換率が小さいことから、循環させるジメチルカーボネートの量が非常に多くなるからである。

【0018】ジアルキルカーボネート類とフェノール類からジアリアルカーボネート類を製造する改良エステル交換方法の目的は、従って、1番目として、該ジアルキルカーボネート開始材料流れ中に存在している有量量のアルコールを許容されるように、そして2番目として、方程式2に従うエステル交換段階を促進する、即ちフェノールとアルキルアリアルカーボネートとをエステル交換させてジアリアルカーボネートを生じさせると共に、アルキルアリアルカーボネートの不均等化を抑制することにある。

【0019】アルコール類は少量でさえ、既に生じたア

リアルカーボネート類と反応することは質量作用法則から推測され得る、と言うのは、高度に好ましくない位置にあるエステル交換平衡のため、再び開始材料の方向に進むからである。従って、上述した1番目の目的を実現化するのは無意味であるように見える。EP 0 461 274の著者もまた明らかにこのことを仮定していた。

【0020】リアルカーボネートが生じるフェノールとアルキルリアルカーボネートとのエステル交換(方程式2に従う)は、EP 0 461 274の結果に従い、2つのアルキルリアルカーボネート分子が生じる不均等化(方程式3に従う)に比較して明らかに不利であるか或は完全に抑制される。従って、この2番目の目的が達成され得るか否かは非常に疑問視されると考えられる。産業合衆では、更に、該優の大きさを小さくするための3番目の目的として、EP 0 461 274に述べられているよりも空間-時間収率を上昇させる試みが必要とされている。これに関しても同様に、EP 0 461 274は全く解決方法を与えていない。

【0021】驚くべきことに、リアルカーボネート類を生じさせるためのフェノール類とリアルカーボネート類との反応は、2段階方法で、標的とされる改良をもって達成され得ることをここに見い出した。この場合、相当するアルコールを有意量含んでいてもよいリアルカーボネート類とフェノール類とを、最初に「向流エステル交換」(反応槽A)の意味で反応させた後、この得られる生成物混合物を、2番目のカラム型反応槽の中で、「反応蒸留」(反応槽B)の意味で反応させる(図1-2)。

【0022】a) 第一カラムの中で、芳香族ヒドロキシル化合物を液体状態でヘッドから底部に送り込み、そしてリアルカーボネートを気体状態で上記液体流れに向かい合うように送り込み、ここで、この温度を100から300℃、好適には120から250℃、特に好適には150から240℃の範囲に維持し、そしてこの圧力を0.5から20バール、好適には0.8から15バール、特に好適には0.9から10バールの範囲に維持し、そしてここで、該リアルカーボネートは、基礎的アルコールを、リアルカーボネートとアルコールの全重量を基準にして0から5重量%、好適には0.1から3重量%、特に好適には0.2から2重量%部含んでおり、

b) 該第一カラムのヘッドで、該リアルカーボネートの基礎となっておりそしてエステル交換で放出される該アルコールを気体状態で取り出し、そして該第一カラムの底部で、本質的にアルキルリアルカーボネートから成る部分的に反応したエステル交換生成物を液体状態で取り出し、

c) 該第一カラムの底部流れを、第二カラムの中心部分の中に送り込み、ここで、該第一カラムから送り込まれる該底部流れの沸点に応じて、この温度を60から32

0℃、好適には65から305℃、特に好適には65から250℃の範囲に維持し、そしてこの圧力を0.05から10バール、好適には0.1から5バール、特に好適には0.2から2バールの範囲に維持し、そしてここで、送り込まれる該底部流れの中に含まれている該アルキルリアルカーボネートが該第二カラムの中心部分から出て行って本質的にそのヘッドにもその底部にも行くことができないように、この第二カラムに温度勾配をかけ、そして

d) 該第二カラムのヘッドで、リアルカーボネートと該基礎的アルコールと過剰の芳香族ヒドロキシル化合物の混合物を取り出し、そしてこの第二カラムの底部で、アルキルリアルカーボネートと芳香族ヒドロキシル化合物を含んでいてもよいリアルカーボネートを取り出す、ような方法で、続いて連続されている2つのカラムの中でエステル交換反応を行うことを特徴とする、エステル交換反応で知られているようなカラム装置中、本質的に公知のエステル交換触媒の存在下、0.1から10モル、好適には0.2から5モル、特に好適には0.5から3モルの式

【0023】



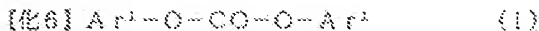
【式中、 R^1 は、直鎖もしくは分枝の C_1-C_{10} -アルキル、シクロペンチルまたはシクロヘキシルを表す】を有するリアルカーボネート類と1モルの式

【0024】



【式中、 Ar^1 は、下記の意味を有する】を有する芳香族ヒドロキシル化合物とのエステル交換を行うことによる、式

【0025】



【式中、 Ar^1 は、未置換のフェニルまたはナフチルか、或は置換から三置換されているフェニルを表し、ここで、これらの置換基は、同一もしくは異なり、 C_1-C_{10} -アルキル、 C_1-C_{10} -アルコキシおよびハロゲンから成る群に属している】を有するリアルカーボネート類の製造方法を見い出した。

【0026】該リアルカーボネートを生じさせる場合、該脂肪族エステルから芳香族エステル基へのエステル交換は2段階で進行するが、この1番目のエステル交換段階の間にはまたリアルカーボネートがいくらか既に生じ得る。上記方程式3は更に不均等化反応を示しており、ここでは、該アルキルリアルカーボネートから該リアルカーボネートと所望のリアルカーボネートの両方が生じる。所望の反応生成物としてこのアルキルリアルカーボネートを得ることも更に可能である、即ちこの第一カラムの中でその最初のエステル交換段階のみを行うことも可能である。本発明に従う方法のためのリアルカーボネートは本分野の技術者に知ら

れており、公知方法で製造され得る。

【0027】直鎖もしくは分枝 C_1-C_8 -アルキルは、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチルまたはヘキシルである。

【0028】直鎖もしくは分枝 C_1-C_8 -アルコキシは、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシまたはイソブトキシである。

【0029】ハロゲンとは、例えばフッ素、塩素または臭素であり、好適にはフッ素または塩素であり、特に好適には塩素である。

【0030】該芳香族エステル基は、フェノールから或はナフトールから、好適にはフェノールから誘導することが可能であり、そしてこれは、記述した様式で単置換から三置換、好適には単置換から二置換、特に好適には単置換されていてもよく、そして非常に特に好適には未置換であってもよい。

【0031】本発明に従って用いられ得る式(I)を有する芳香族ヒドロキシ化合物は、例えば未置換のフェノール、 o -、 m -もしくは p -クレゾール、 o -、 m -もしくは p -クロロフェノール、 o -、 m -もしくは p -エチルフェノール、 o -、 m -もしくは p -プロピルフェノール、 o -、 m -もしくは p -メトキシフェノール、2, 6-ジメチルフェノール、2, 4-ジメチルフェノール、3, 4-ジメチルフェノール、1-ナフトールおよび2-ナフトールなどである。

【0032】従って、好適に用いられ得る芳香族ヒドロキシ化合物は、一般に、式

【0033】

【化7】 Ax^1-OH (I V)

【式中、 Ax^1 は、フェニルを表すか、或は C_1-C_8 -アルキル、 C_1-C_8 -アルコキシまたは塩素で単置換されているフェニルを表す]を有するものである。

【0034】とりわけ、未置換のフェノールが特に好適である。

【0035】本発明に従って用いられ得る式(I)を有するジアルキルカーボネート類は、例えばジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネートおよびジヘキシルカーボネートなどである。好適に用いられ得るジアルキルカーボネート類は、ジメチルカーボネートおよびジエチルカーボネートであり、特に好適にはジメチルカーボネートである。

【0036】本発明に従って製造され得る式(I)を有するジアリールカーボネート類は、例えばジフェニルカーボネート、異性体ビスクレジルカーボネート類、異性体ビス(クロロフェニル)カーボネート類、異性体ビス(メトキシフェニル)カーボネート類、異性体ビス(エトキシフェニル)カーボネート類、ビス(2, 6-ジメチルフェニル)カーボネート、ビス(2, 4-ジメチルフェニル)カーボネート、ジ-1-ナフチルカーボネート

トおよびジ-2-ナフチルカーボネートなどである。

【0037】特に好適に製造され得るジアリールカーボネートはジフェニルカーボネートである。

【0038】本発明に従い、部分的に反応したエステル交換生成物として生じるアルキルアリールカーボネート類は、例えば C_1-C_8 -アルキルフェニルカーボネート類、例えばメチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、プロピルフェニルカーボネート、ブチルフェニルカーボネートおよびヘキシルフェニルカーボネートなど、 C_1-C_8 -アルキル(o -、 m -、 p -クレジル)カーボネート類、例えばメチル(o -クレジル)カーボネート、メチル(p -クレジル)カーボネート、エチル(o -クレジル)カーボネート、エチル(p -クレジル)カーボネートなど、 C_1-C_8 -アルキル(o -、 m -、 p -クロロフェニル)カーボネート類、例えばメチル(p -クロロフェニル)カーボネートまたはエチル(p -クロロフェニル)カーボネート、並びに類似化合物である。特に好適なアルキルアリールカーボネート類はメチルフェニルカーボネートおよびエチルフェニルカーボネートである。

【0039】下記の如く添付図1および図2を用いて、本発明に従う方法を記述する。

【0040】カラム型反応槽(A)では、2つの開始材料、即ちフェノールとジアルキルカーボネート[これは、相当する反応アルコールを少量含んでいる可能性がある]を、[向流エステル交換]の意味で、反応部分の主要な部分に渡って、互いに向かい合う方向に送り込むことで反応させて、アルキルアリールカーボネート類と少量のジアリールカーボネート類を生じさせる。本発明の意味で、技術用語「向流エステル交換」が有する必須の特徴は下記の通りである：これらの開始材料および得られる生成物は、それぞれ対になって互いに向流で送り込まれる必要がある。即ち1つの開始材料、即ちここではフェノールを、液体状態でカラム(1)の上方末端の所で送り込み、そしてジアルキルカーボネート/アルコール混合物を、気体状態でカラム(2)の底部末端の所で送り込み、そして容易に揮発する反応アルコールを、まだ反応していないジアルキルカーボネートと一緒に、カラム(4)のヘッドの所で取り出し、そして生じて来る低揮発性のアルキルアリールカーボネートを、まだ反応していないフェノールと一緒に、カラム(8)の尾部の所で取り出す。液相[これは、この場合本質的にフェノールと、生じて来るアルキルアリールカーボネートとから成る]、および気相[これは、本質的に高揮発性ジアルキルカーボネートと反応アルコールを含んでいる]は、互いに隣合って存在している必要があり、ここでは、この液相中の反応は、気体段階で添加されたジアルキルカーボネートがその液状フェノールの中に溶解することによって始まる。従ってこの温度と圧力は、この液相の有意な蒸発が生じないように互いに隣合している必

要がある。

【0041】第二反応槽Bの中では、該反応槽Aの中で生じるアルキルアリアルカーボネートが、「反応蒸留」の意味で更に反応する。本発明の意味における「反応蒸留」に関する必須特徴は下記の通りである：該アルキルアリアルカーボネート中間体がこの反応槽の反応部分からその上部または底部の所で行くのを、反応槽B中の温度勾配を特別に選択することで実質的に防止すること。容易に揮発する反応生成物、即ちここでは反応アルコールとジアルキルカーボネートを、カラムBのヘッドの所で(11)を通して取り出し、そして揮発し難い反応生成物、即ちここではジアリアルカーボネートを、

(15)により該カラムの足部の所で取り出す。過剰のフェノールは、ジアリアルカーボネート最終生成物と一緒に、この反応槽Bの足部の(15)の所で取り出され得るか、或は好適には、低沸点の生成物と一緒にカラムBのヘッドの所で(11)により取り出され得る。この場合の条件は、好適には、この反応槽Bの反応ゾーンの中に高いフェノール過剰量である、アルキルアリアルカーボネート1モル当たり2から20、好適には3から15、特に好適には3から10モルのフェノールを維持するように選択される。

【0042】図1および図2において、更に、(3)および(9)は、AおよびBからの気体状ヘッド生成物のための取り出しラインを表しており、この気体状ヘッド生成物は、それぞれコンデンサ(a1)および(b1)の中で液化し、そしてそのいくらかは、AおよびBへの還流として(5)および(10)を通過して戻る。(a2)および(a3)は予熱器であり、(a4)および(b2)は、釜残部用ヒーターであり、AおよびBからの釜残アウトフロー(bottom outflows)は、(6)および(13)を通過して取り出されて、部分的に(7)および(14)を通過してAおよびBに戻り、そしてその残りは、部分的に反応したエステル交換生成物として、Aから(8)を通過してBに送り込まれるか、或は組ジアリアルカーボネートとして(15)を通過して取り出される。

【0043】図2に従う特別な技術を更に以下に記述し、ここで、図1および図2の中で同じ表示が用いられている場合、これらは同じ意味を有する。

【0044】特別な反応段階に適合している種々の技術を現実化する。続いて連結されている2つのカラム型反応槽の中で、特定のエステル交換課題に適合している上記操作を用いることにより、従来技術に比較して上昇したジアルキルカーボネート変換率およびフェノール変換率と共に高い空間-時間収率が達成される。特に、本発明に従う方法では、該ジアルキルカーボネート開始材料流れの中に有意量の相当するアルコールが含まれていても許容され、その結果として、この方法では純粋なジアルキルカーボネート類を使用することが可能なばか

りでなく、該反応アルコールを少量含んでいる混合物、例えばジメチルカーボネート/メタノールの分離蒸留で得られる混合物などを用いることも可能である。この第二反応槽では、該アルキルアリアルカーボネート中間体は、方程式3に従う不均等化の意味でそれ自身と反応してジアリアルカーボネート類とジアルキルカーボネート類を生じるばかりでなく、更に、方程式2に従うエステル交換反応の意味で、有意な度合でフェノールと反応してジアリアルカーボネート類とアルコール類を生じ、その結果として、低沸点生成物として生じるジアルキルカーボネートの量は有意に少なくなる。

【0045】カラムBのヘッドの所で取り出されるジアルキルカーボネート/アルコール混合物の25から98重量%、好適には50から95重量%、特に好適には75から92重量%は、式(I11)を有するジアルキルカーボネートで構成されており、そしてその100重量%に対する残りは、該基礎的アルコール

【0046】

【化8】 R^1-OH (V)

【式中、 R^1 は、上述した意味を有する】で構成されている。

【0047】このジアルキルカーボネート/アルコール混合物それ自身は過剰の芳香族ヒドロキシル化合物と混合されるが、この比率は、カラムAから計量して加えられるこの芳香族ヒドロキシル化合物の過剰量と、このカラムにかけられる温度プロファイルに依存している。

【0048】カラムBの底部から取り出される組ジアリアルカーボネートは、50から100重量%、好適には80から99重量%、特に好適には85から98重量%の純度を有しており、その100重量%に対する残りは、式

【0049】

【化9】

$A-R^1-O-CO-O-R^1$ (V1)

【式中、 $A-R^1$ および R^1 は、上述した意味を有する】を有するアルキルアリアルカーボネートで構成されている。

【0050】過剰に用いられそして完全にはカラムAの中で反応しないフェノール(I1)は、上記方程式2の意味において(V1)と反応させる目的で、Bのできるだけ中心に近い所に保持されるべきである。もしフェノールがBから出て行く場合、恐らくは、記述した様式で、ヘッドを通過するか或は底部を通過して出て行く可能性がある。このように出て行ったフェノールは、上述したBからのヘッドもしくは底部排出物量を増加させることになる。

【0051】上述した2段階方法の第一反応段階で用いられそして「向流カラム」と呼ぶカラムAは、最も簡単な場合として、蒸留で用いられる通常の投げ込み充填物または配列充填物が入っている、等温加熱されているか

或は好適には断熱的に絶縁されている充填管を表している。このカラムの底部末端には、上昇させた温度で運転される脱溶媒部分が備わっていてもよく、ここでは、しったり落ちる液相からの、送り込まれるジアルキルカーボネートの実質的もしくは完全な分離が実施され、このジアルキルカーボネートは再び気相としてこのカラムのエステル交換領域の中に送り込まれる。加うるに、このカラムAの上方部分には、富裕化部分が備わっていてもよく、これは、低沸点の反応アルコール類またはジアルキルカーボネート類から、共に蒸発するフェノールまたはアルキルフェニルカーボネートを分離して、これを、液体状態でこのカラムのエステル交換部分の中に戻す。しかしながら、この富裕化部分または脱溶媒部分をなくすることも可能である。

【0052】カラムAおよびBで用いるべき投げ込み充填物または配列充填物は、蒸留に通常なものであり、例えばUllmann's Encyclopaedie der Technischen Chemie [ウルマンの工業化学百科事典]、第4版、2巻、528ff頁、または関連装置の工学会社の会社小雑誌の中に記述されているものである。挙げられる例は、種々の材料、例えばガラス、セラミック、ほうろう、ステンレス鋼、プラスチックなどで作られているラシヒリングまたはPallring、Berl、IntaloxまたはTorusサドル、Interpac充填物であり、特に金属が用いられている場合、これらを加して織物またはメッシュ形態を生じさせることができる。大きな表面積を有していると共に良好な湿潤性と十分な液相滞留時間を示す、投げ込み充填物および配列充填物が好適である。これらは、例えばPallおよびNovolaxリング、Berlサドル、BX充填物、Mott-Pak、Mellapak、Melladur、KerapakおよびCY充填物などである。

【0053】しかしながら、これらのカラムAおよびBでは、充填したカラムばかりでなく固定された内容物 (Internals) が備わっているカラムも適切である。トレイカラム (tray columns) が一般に適切であり、例えばシーブトレイ、バブルキャップ (bubble-cap) トレイ、バルブトレイ、トンネルトレイおよび遠心トレイなどが備わっているカラムであり。これらは更に種々の構造で存在していてもよい。とりわけ、高い滞留時間と良好な質量移動を有するバブルキャップトレイまたはバルブトレイが備わっているカラム、例えば高いオーバーフローウェアー (overflow weirs) を有するバブルキャップトレイカラムが好適である。

【0054】反応槽Aとして用いるカラムが有する理論的なプレート数は3から50個、好適には3から30個、特に好適には5から20個のプレートであり、そしてこの液体滞留量は、このカラムの内部容積の1から80%、好適には10から75%、特に好適には15から70%、そして非常に好適には15-50%である。用いられ得るエステル交換部分および脱溶媒部分および富

裕化部分に関する、より正確な設計は、本分野の技術者によって成され得る。

【0055】該カラムAは、その上半分、好適にはその上方1/3の中に、必要ならば触媒を溶解形態で含んでいてもよいフェノール流れ (1) を、好適にはこのカラムのこの位置に広く存在している温度で、液体状態で送り込むように運転される。

【0056】ジアルキルカーボネート流れを、一般に120から220℃の温度の蒸気形態で、(2) を通して、カラムAの底半分の中に、好適には存在し得る脱溶媒ゾーンの上に仕込む。このジアルキルカーボネート流れは、式 (I V) を有する相当するアルコールを0から5重量%、好適には0.1から3重量%、特に好適には0.2から2重量%含んでいる。このジアルキルカーボネート流れを蒸発させそして過熱するためのエネルギーは、独立した外部熱交換器またはこのカラムの中に組み込まれている熱交換器を通して導入され得る。

【0057】該反応アルコールは、該エステル交換ゾーンを通った後、そして恐らくは富裕化ゾーンを通った後、このカラムヘッドの (4) の所で取り出される。これは一般に、過剰もしくは未反応のジアルキルカーボネートをまだ含んでおり、そして富裕化部分が存在していない場合、これはまた特定量の該芳香族ヒドロキシル化合物を含んでいる。

【0058】既に生成した少量のジアルキルカーボネートが含まれているか否かに拘らず、可溶触媒が含まれているか否かに拘らず、そして脱溶媒部分が備わっていない技術の場合ジアルキルカーボネートが含まれている、アルキルアリアルカーボネートと過剰もしくは未反応のフェノールとの混合物は、該エステル交換ゾーンと脱溶媒部分 (存在している場合) を通った後、カラムAの底部 (6) の所を出る。この釜残 (bottom) 生成物は、好適には、(8) を通して直接第二エステル交換カラムBの中に入り込まれるが、これは予め適当な様式で濃縮されてもよい。即ちアルキルアリアルカーボネート、フェノールおよびジアルキルカーボネートの含有量を所望の含有量にしてもよい。

【0059】本発明に従うエステル交換に関連して、反応槽A中の反応に必要なとされるエネルギーは、いずれかの種類の内部もしくは外部熱交換器を通して導入されるばかりでなく、好適には、該芳香族ヒドロキシル化合物の液体流れおよび気体状態で送り込まれる該ジアルキルカーボネートの両方を用いて導入されるのが好都合である。加うるに、内部もしくは外部熱交換器をこの反応槽の中に建造して、反応熱を補充してもよい。このカラムはその長さ全体に渡って多少とも温度勾配を有している。

【0060】この触媒は、好適には、溶解しているか或は懸濁している形態で、フェノール開始材料流れと一緒に (1) を通して該カラムAの中に入り込まれる。二重吸

一的に、この触媒はまた、例えば反応アルコールの中か、或はこの系にとっては外来物である適切な不活性溶媒の中に入れて添加され得る。不均一触媒が用いられる場合、これらは、上述した充填物との混合物としてか、充填物の代わりとなる適切な形態としてか、或は組み込まれたカラムトレイ上の床として用いられ得る。

【0061】このカラムの中で用いられる開始材料のモル比は、用いられるフェノール1モル当たり0.1～1.0モル、好適には0.2～5モル、特に好適には0.5～3モルのジアルキルカーボネートで変化する。

【0062】この反応槽Aにおける最初のエステル交換段階は、このカラム中、100～300℃の温度、好適には120～250℃の温度、特に好適には150～240℃の温度で実施され得る。好適にかけられる温度勾配は、与えた温度範囲の中にあり、そしてこれは、このカラムのヘッドからこのカラムの足部に向かって上昇する。この場合、このエステル交換領域中の反応温度が使用フェノールの蒸発温度以上にならないことを保証すべきである。従って、大気圧下ばかりでなく、代替として、500ミリバールから20バールの加圧もしくは減圧下で本発明に従うエステル交換を実施するのが有利である。好適な圧力範囲は、0.8から15バールであり、特に好適な圧力範囲は0.9から10バールである。

【0063】該カラムの空間-時間負荷は、1時間当たりの有効カラム体積1ml当たり0.05～5gの全反応体積であり、好適には0.1～3g/ml/時、特に好適には0.2～2g/ml/時であり、この場合の有効カラム体積は、該充填物の体積であるか、或は固定された内容物が位置している体積である。

【0064】第二反応段階で用いられそして「反応カラム」として表示する反応槽B（図1-2）は、カラム縦管で作られており、これに用いられる温度プロファイルは、上部から底部に向かって上昇しており、50から320℃、好適には65から305℃、特に好適には65から250℃の温度範囲が含まれる。このカラム縦管の個々の部分における温度勾配を調整する目的で、これらの部分には、絶縁または自動温度調節装置が備わっていてもよい。この場合の自動温度調節装置は、必要に従い、加熱または冷却を與し得る。この反応槽Bは、気体充填および液体充填、並びに必要なとされる停留時間に相当して、その長さ全体の個々の部分で、広がっているか或は狭くなっているかよい。

【0065】Bの中心部分、即ち反応領域では、固定内容物が好適であり、他方、分離を行う部分では、投げ込み充填物および固定充填物が好適である。

【0066】このカラムBの底部末端には、断熱的絶縁カラム部分で分離されていてもよい1種以上の蒸発装置が配置されている。これらの蒸発装置は、このカラムの内側か或は好適にはその外側に配置されていてもよい。

本発明の工業的具體例において、工業で通常の装置、例えば循環蒸発装置、流下液膜式蒸発装置および螺旋管蒸発装置などを用いる。

【0067】「反応ゾーン」と呼ぶ中心領域内の該蒸発装置ゾーンの上には、固定されている内容物が好適に用いられ、そして特に好適には、大きな液体滞留量を有するもの、例えばDE 2 503 185に記述されている如き高いオーバーフローウェアを有するバブルキャップトレイが用いられる。この領域内の理論的なプレート数は、2から50個、好適には2から25個、特に好適には2から15個である。この領域の液体滞留量は、この内容物の内部容積の5から80%、好適には10から75%、特に好適には15から70%、そして非常に特に好適には15～50%である。

【0068】再び、このカラムの上記領域の上には、蒸留による質量分離に特に適切な他の充填物もしくは内容物が備わっている。このカラムBの上方末端には、好適には、このカラムに対する特定の濃度を達成することを可能にする富集化部分が配置されている。

【0069】このカラムB（図1-2）は、該「反応ゾーン」の上に、カラムAの（6）から取り出されてライン（8）を通して送られてくる、アルキルアリールカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物（これは、少量のジアリールカーボネート、ジアルキルカーボネートおよびエステル交換触媒を含んでいる可能性がある）から成る流れが液体状態で送り込まれるように運転される。この流れは、「反応ゾーン」を通り、そしてそこで部分的にジアリールカーボネートに変換され、そしてまだ反応していない反応体は、記述した蒸発装置により、気体状態で、該カラムBの反応ゾーンおよび上方部分の中に輸送されて戻される。これらはそこで凝縮して再び反応することにより、ジアリールカーボネート最終生成物を生じる。このジアリールカーボネート最終生成物は、このカラムの底部領域の中で、最も高い沸点を有する反応成分として富集化され、そしてそこで、恐らくは均一に溶解している触媒と少量のアルキルフェニルカーボネートおよび芳香族ヒドロキシ化合物と一緒に（15）を通して排出される。

【0070】方程式3に従う不均等化反応で生じる易揮発性反応生成物、即ち式I（I）を有するジアルキルカーボネート類か、或は方程式2に従う第二エステル交換段階で生じる易揮発性反応生成物、即ち式（I'V）を有するアルコール類は、カラムBのヘッドの所で（11）を通して取り出される。過剰に存在しているか或は未反応の式（I'）を有するフェノール類は、式（I）を有するジアリールカーボネート最終生成物と一緒に該カラムの足部の所で（15）を通して排出されるか、或は好適な技術において、低沸点の生成物と一緒に、該カラムBのヘッドの所で（11）を通して排出され得る。

【0071】特別な技術（図2）において、粗生成物の

混合物(16) [これは、本質的にジアルキルカーボネートで構成されている]を、0.05から1.0パールの圧力下、下流の分離反応槽Cの中で更に反応させそして分離することも可能であり、ここで、純粋なジアルキルカーボネートは、このカラムの側流として(15)を流して取り出され、ジアルキルカーボネートを含有している触媒釜残生成物(22)はこのカラムの足部の所で取り出され、そして未反応の開始材料および生じて来る低沸点の生成物はこのヘッドの(19)の所を流して取り出される。この触媒釜残生成物(22)は、適切な位置でこの過程の中に戻すことが可能であり、例えば(1)を流して該反応槽Aの中にか或は(8)を流して該反応槽Bの中に戻すことが可能である。もし部分的な不活性化が生じた場合、勿論、適切な位置で、この触媒釜残生成物の一部を取り出し、例えば(1)を流して、この触媒の取り出した一部を新しい触媒に置き換えることも可能である。該カラムCのヘッド生成物として生じる混合物(19)は、恐らくはこのエステル交換過程の中で圧力を均等化した後、側面から、該生成物流れ(8)の中に戻され得る。

[0072] 均一に溶解しているか或は懸濁している触媒を用いる場合、カラムAの中で既に活性を示しそして該釜残生成物(6)の中に含まれている触媒は、本質的にカラムBの中に送り込まれ、そしてその結果として、Bの反応槽ゾーンの中で活性を示す。しかしながら、該反応ゾーンの上の位置で、同じ種類の追加的触媒か或は第二触媒としてカラムBの中に送り込むことも更に可能である。不均一触媒を用いる場合、これらは、充填物の代わりとして、適切な形態の上記充填物との混合物としてか、或は好適には、組み込みカラムトレー上の床として用いられ得る。

[0073] カラムB中の反応は、50ミリパールから10パールの圧力、好適には0.1から5パールの圧力、特に好適には0.2から2パールの圧力で行われる。反応ゾーンと表示するカラムBの領域B₁内の温度は、100から300℃、好適には120から280℃、特に好適には150から260℃である。

[0074] 有効な触媒は不均一および均一触媒である。不均一触媒は、このカラム内の固定床として配置され得る。しかしながら、これらはまた、恐らくは開始材料の一部との混合物として、このカラムの上方から中心部分の中で、懸濁液の形態で用いられることも可能であり、そして再びこのカラムの底部末端で、懸濁液性反応生成物と一緒に出て、そしてこれらを分離させた後、再び用いることができる。均一触媒は、同様に、このカラムの上方から中心部分の中で用いられ、そしてこれらはそこで、該芳香族ヒドロキシル化合物との混合物として用いられ得る。

[0075] 本発明に従う全反応段階で、同じ触媒を用いることが可能である。これらは、ジアルキルカーボネ

ート/フェノールのエステル交換に関する文献で公知のエステル交換触媒、例えばアルカリ金属およびアルカリ土類金属、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウムおよびカルシウム、好適にはリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウムおよびカルシウム、特に好適にはリチウム、ナトリウムおよびカリウムの、水素化物、酸化物、水酸化物、アルコール類、アミド類および他の塩などである(US 3,842,858; US 3,893,201; EP 1662)。これらのアルカリ金属およびアルカリ土類金属の塩類はまた、有機または無機酸、例えば酢酸、プロピオン酸、酪酸、安息香酸、ステアリン酸、炭酸(炭酸塩または水素炭酸塩)、磷酸、シアン化水素酸、チオシアン酸、ホウ酸、錫酸、C₁-C₁₈スタノニックアシッド(stannonic acid)またはアンチモン酸などの塩類であってもよい。有効なアルカリ金属およびアルカリ土類金属の化合物は、好適には、酸化物、水酸化物、アルコール類、酢酸塩、プロピオン酸塩、安息香酸塩、炭酸塩および水素炭酸塩であり、特に好適には水酸化物、アルコール類、酢酸塩、安息香酸塩または炭酸塩が用いられる。

[0076] 上述したアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は、反応させるべき反応混合物を基準にして0.001から2重量%、好適には0.005から0.9重量%、特に好適には0.01から0.5重量%の量で用いられる。

[0077] 本発明に従って用いられ得る更に一層の触媒は、ルイス酸の金属化合物、例えばAlX₃、TiX₃、UX₃、TlX₃、VOX₃、VX₃、ZnX₂、FeX₃およびSnX₄、[ここで、Xは、ハロゲン、アセトキシ、アルコキシまたはアリールオキシを表す]など(US 3,842,858; US 3,893,201; EP 1662)。例えば四塩化チタン、チタンテトラフェノキサイド、チタンテトラエトキシサイド、チタンテトライソプロピラート、チタンテトラデシラート、錫テトライソオクタートおよびアルミニウムトリイソプロピラートなどであり、加うるに、0.001から20重量%の量で、一般式(R¹)_{3-x}-Sn(Y)_x [式中、Yは、基OCOR²、OHまたはORを表し、ここで、R¹は、C₁-C₁₈アルキル、C₆-C₁₀アリールまたはC₁-C₁₈アルキルアリールを表し、そしてR²は、R¹とは独立して、R¹の意味を有し、そしてxは1から3の整数を表す]を有する有機錫化合物、アルキル基の中に1から12個のC原子を有するジアルキル錫化合物またはビス-(トリアルキル)化合物、例えばトリメチル錫アセテート、トリエチル錫ベンゾエート、トリブチル錫アセテート、トリフェニル錫アセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫アジピネート、ジブチルジメトキシ錫、ジメチル錫グリコラート、ジブチルジエトキシ錫、水酸化トリエチル錫、ヘキサエチルスタノキサン、ヘキ

19

サブチルスタノキサン、ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイド、ブチル錫トリイソオクチラート、オクチル錫トリイソオクチラート、ブチルスタノニッケアシッドおよびオクチルスタノニッケアシッド [EP 876, EP 880, EP 39 452, DE-OS (ドイツ国公開明細) 3 445 555, JP 79/63023]、炭酸のジエステルを基準にして 0.001 から 20 重量%、好適には 0.005 から 5 重量%の量で、式 $[-R, R^{11}Sn-O-]$ を有するポリマー状錫化合物、例えばポリ「オキシ(ジブチルスタニレン)」、ポリ「オキシ(ジオクチルスタニレン)」、ポリ「オキシ(ブチルフェニルスタニレン)」およびポリ「オキシ(ジフェニルスタニレン)」 [DE-OS (ドイツ国公開明細) 3 445 552]、式 $[-RSn(OH)-O-]$ を有するポリマー状ヒドロキシスタノキサン類、例えばポリ(エチルヒドロキシスタノキサン)、ポリ(ブチルヒドロキシスタノキサン)、ポリ(オクチルヒドロキシスタノキサン)、ポリ(ウンデシルヒドロキシスタノキサン) およびポリ(ドデシルヒドロキシスタノキサン類) などである。

【0078】本発明に従って用いられ得る更に一層の錫化合物は酸化 $Sn(II)$ であり、これらは、式
【0079】



【式中、XおよびYは、互いに独立して、OH, SCN, OR¹¹, OCO¹¹またはハロゲンを表し、そしてRは、アルキル、アリールを表す】を有している (EP 0 338 760)。

【0080】本発明に従って用いられ得る更に一層の触媒は、三有機ホスフィン類、キレート化合物またはアルカリ金属のハロゲン化物などと一緒に用いられるか或はそれら無しで用いられる。鉛化合物、例えばカーボネート1モル当たり0.001から1モル、好適には0.005から0.25モルの量の、 $Pb(OH)_2$ 、 $2PbCO_3$ 、 $Pb(OCCO-CH_3)_2$ 、 $Pb(OCCO-C_6H_5)_2$ 、 $2LiCl$ 、 $Pb(OCCO-CH_3)_2$ 、 $2PPH_3$ (JP 57/179932, JP 01/093580)、他の鉛(II)化合物および鉛(IV)化合物、例えば PbO 、 PbO_2 、赤色鉛、亜鉛酸塩および鉛酸塩など (JP 01/093580)、酢酸鉄(III) (JP 51/173852)、更に銅塩および/または金属錯体、例えばアルカリ金属、亜鉛、チタンおよび鉄の金属錯体 (JP 59/005588)、ルイス酸とプロトン酸の組み合わせ [DE-OS (ドイツ国公開明細) 3 445 553] または Sc 、 Cr 、 Mg 、 W 、 Mn 、 Au 、 Ga 、 In 、 Bi 、 Te およびランタニド類の元素化合物 (EP 338 760) などである。

【0081】更に、本発明に従う方法では、不均一触媒

20

系も用いられ得る。上記不均一触媒系は、例えばケイ素とチタンのハロゲン化物を集合的に加水分解することによって製造され得るケイ素とチタンの混合酸化物 (JP 54/125617)、および $>2.0\text{ m}^2/\text{g}$ の高いBET表面積を有する二酸化チタン [DE-OS (ドイツ国公開明細) 403 6 594] などである。

【0082】本発明に従う方法で好適に用いられ得る触媒は、錫化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物、並びに上述したアルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物であり、特に好適に利用できる触媒は、有機錫化合物とチタンのテトラアルキルエステル類およびチタンのテトラアリールエステル類である。

【0083】用いるべき触媒の量のいくつかは、文献中に述べられている量とは異なる可能性がある。

【0084】

【実施例】

実施例1-6

(図1、反応槽A、向流エステル交換) 175℃に等温自動温度調節されておりそしてV4Aステンレス鋼製ワイヤーメッシュリング (3 x 3 mm) が充填されている、長さ185 cmで直径が28 mmのカラムの上から、予め160℃に加熱した、フェノールと各場合に用いる触媒との液体混合物を連続的に仕込んだ。この液体流れに向かい合うように、別の装置の中で蒸発させた気体状ジメチルカーボネートまたはジメチルカーボネートとメタノールの気体状混合物を送り込み、そしてこのカラム足部の上35 cmの所でこのカラムに送り込んだ。短い富溶化部分 (逆流分割装置が備わっている15 cmの断熱カラム) が備わっているこのカラムの上部末端の所で、メタノールとジメチルカーボネートの混合物 (ヘッド生成物) を連続して取り出し、そしてこのカラムの足部の所で、メチルフェニルカーボネート、ジフェニルカーボネート、少量のジメチルカーボネートおよび触媒から成る混合物 (釜残生成物) を連続して取り出した。分離用の脱溶媒部分を存在させなかったため、該ジメチルカーボネートをこの釜残生成物から完全に除去することはできず、これによって、この釜残生成物中の生成物濃度が希釈された。メチルフェニルカーボネートおよびジフェニルカーボネートの生成に関する選択率は、全ての実施例において $>99\%$ であった。

【0085】下記の表1の中に、用いた初期量、反応条件および実験結果を示す。これらの結果は、多数の測定に渡りこれらの手段を用いて一定条件が確立された後測定したものである。

【0086】

【表1】

実施例番号	開始材料		装置中物質の組成 (重量%)					ヘッド生成物		
	フェノール [g/時]	総量 [g/時]	DMC-メチルカーボネート (% (g/4A))	水 [g/時]	DMC [g/時]	フェノール [g/時]	空間-時間 (分/時)	収 [g/時]	メタノール [重量%]	DMC (重量%)
1	150		オクチルスタノニック アシッド (1, 1) 165 (150)	166	11.7	11.1	25.0	12.2	0.072	95.7
2	150		オクチルスタノニック アシッド (2, 1) 160 (150)	170	13.8	11.5	76.5	8.5	0.825	91.2
3	230		オクチルスタノニック アシッド (3, 5) 160 (250)	245	18.5	11.1	78.3	10.5	0.732	98.3
4	230		オクチルスタノニック アシッド (3, 5) 160 (300)	282	18.5	11.1	78.8	9.4	0.833	98.3
5	150		オクチルスタノニック アシッド (2, 1) 68 (150)	175	16.1	11.1	89.8	5.3	0.926	94.2
6	150		オクチルスタノニック アシッド (2, 1) 30 (150)	181	11.1	11.2	78.8	6.4	0.926	94.6

※) DM Cとして計算したDM Pで置換およびDM Pの生成に際する空間-時間収率
 DMC-メチルカーボネート
 M P C-メチルカーボネート
 D P C-メチルカーボネート

【0087】実施例7

(図1、反応槽A、向流エステル交換) 内部直径が28 mmであり長さが360 cmの充填カラム〔それ以外は実施例1～6に記述したのと同様に装備されている〕の上に、それに記述した条件下で、100 g/時のフェノールと1.4 g/時のオクチルスタノニックアシッドから成る混合物を連続して仕込み、そして向流で、蒸気状のジメチルカーボネートを100 g/時で仕込んだ。このカラムの上部末端の所から、メタノールが12.3重

量%でありジメチルカーボネートが87.7重量%の混合物を連続して75 g/時で取り出し、そしてこのカラムの足部の所で、メチルフェニルカーボネートが26.8重量%であり、ジフェニルカーボネートが5.4重量%であり、フェノールが60.8重量%であり、ジメチルカーボネートが7.0重量%である触媒含有混合物を連続して126 g/時で取り出した。これは、26%のフェノール変換率に相当していた。メチルフェニルカーボネートおよびジフェニルカーボネートの生成に関する

23

選択率は、>99%であった。

【0088】実施例8

(図1、反応槽A、向流エステル交換) 実施例1-6に記述したのと同様に、150g/時のフェノールと2.1g/時のオクチルスタノニックアシッドから成る混合物を、向流で、150g/時の蒸気状ジエチルカーボネートと反応させた。一定条件を確立した後、このカラムの上部末端の所から、エタノールが6.5重量%でありジエチルカーボネートが93.5重量%の混合物を連続して115g/時で取り出し、そしてこのカラムの足部10の所で、エチルフェニルカーボネートが12.4重量%であり、ジフェニルカーボネートが0.6重量%であり、フェノールが75.0重量%であり、ジエチルカーボネートが12.0重量%である触媒含有混合物を連続して185g/時で取り出した。これは、9.1%のフェノール変換率に相当していた。エチルフェニルカーボネートおよびジフェニルカーボネートの生成に関する選択率は、>99%であった。

【0089】実施例9-14

24

(図1、反応槽A、向流エステル交換) 実施例1-8に記述した充填カラムではなく、175℃に等温自動温度調節されており、全体で10個のトレーが積わっており、そして液体滞留量が240mLである、長さが72cmで直径が4.75cmのガラス製バブルキャップトレーカラムを用いた。このカラムの足部の所に、長さが35cmの仕込み片を配置し、そしてこのカラムのヘッドの所には、長さが40cmの富集化部分を配置した。実施例1-6と同様にして反応を行った。メチルフェニルカーボネート生成およびジフェニルカーボネート生成に関する選択率は、全ての実施例において99%であった。

【0090】表2の中に、用いた初期量、反応条件および実験結果を示す。これらの結果は、多数の測定に渡りこれらの手段を用いて一定条件が確立された後測定したものである。

【0091】

【表2】

表2:

実験例番号	開始材料		多相性混合物の組成 (重量%)				時間-温度 (分・°C)		ハット空燃比		
	重量 (g)	形状 (寸法)	DMC含有量 (%)	DMC/メタノール (g/g)	重量 (%)	重量 (%)	重量 (%)	重量 (%)	重量 (%)	重量 (%)	重量 (%)
9	250	メタノール (3.5)	100 (250)	100	12.5	5.1	176.7	2.5	0.025	220	5.3
10	250	メタノール (3.5)	100 (250)	100	12.5	5.1	176.7	2.5	0.025	220	5.3
11	250	メタノール (3.5)	100 (250)	100	12.5	5.1	176.7	2.5	0.025	220	5.3
12	250	メタノール (3.5)	100 (250)	100	12.5	5.1	176.7	2.5	0.025	220	5.3
13	250	メタノール (3.5)	100 (250)	100	12.5	5.1	176.7	2.5	0.025	220	5.3
14	250	メタノール (3.5)	100 (250)	100	12.5	5.1	176.7	2.5	0.025	220	5.3

※) DMCとして計算したMPC生成およびMPC生成に要する全時間-温度 (分・°C)
 DMC生成時間-温度 (分・°C)
 MPC生成時間-温度 (分・°C)
 DFC生成時間-温度 (分・°C)

【0092】実施例15

(図1、反応槽B、反応蒸留) 上部から底部に向かって見て下記のように組み立てたカラム型の反応槽を用いた。

【0093】— 簡単な蒸留デバイスと低ボイラードローポイント (draw-point) を取り付けた、95°Cに加熱されている長さが20cmの分餾器；

— 開始材料仕込み地点；

— 185°Cに等温自動温度調節されており、そして150

0個のトレーが備わっている、長さが65cmで内部直径が4.5cmのシーブプレート (sieve-plate) カラム；

— 270°Cに等温自動温度調節されており、そしてV4Aステンレス鋼製ワイヤメッシュリング (3x3mm) が充填されている、長さが25cmで内部直径が2.8cmの管 (蒸発装置2)；

— ステンレス鋼製V4Aワイヤメッシュリングが充填されている、長さが25cmで内部直径が2.8cm

の断熱絶縁カラム；

… 266℃に等温自動温度調節されており、そして釜液生成物ドロオフ点が備わっている、長さ25cmの螺旋管（蒸発装置1）。

【0094】75g/時のメチルフェニルカーボネート、175g/時のフェノールと3g/時のオクチルスタノニクアシッドから成る混合物を、該シーブプレートカラムの上の仕込み地点の所で、この反応槽の中に連続して送り込んだ。同時に、この開始材料流れに対して向かい合う方向で、該螺旋管蒸発装置から、2 [1・時⁻¹] の緩やかな空素流を通した。一定条件を確立した後、この装置のヘッドの所から、メタノールが2.2重量%でありジメチルカーボネートが13.7重量%でありそしてフェノールが84.1重量%の混合物を連続して195g/時で取り出し、そしてこのカラムの足部の所で、フェノールが1.5重量%であり、メチルフェニルカーボネートが0.9重量%であり、そしてジフェニルカーボネートが97.6重量%の混合物を連続して61g/時で取り出した。これは、この反応槽の体積を基準にしたジフェニルカーボネート生成に関する空間-時間収率は0.06g/mL時であることを表していた。用いたメチルフェニルカーボネートの18.6%がフェノールと反応して、エステル交換することにより、ジフェニルカーボネートが生じた。ジフェニルカーボネートの生成に関する選択率は、>99.9%であった、即ち副生成物は全く検出されなかった。

【0095】実施例16

（図1、反応槽B、反応蒸留）実施例15に記述したカラム装置中、そこに記述した条件下で、50g/時のメチルフェニルカーボネート、200g/時のフェノールと3.25g/時のオクチルスタノニクアシッドから成る混合物を反応させた。一定条件を確立した後、この装置のヘッドの所から、メタノールが1.0重量%でありジメチルカーボネートが5.4重量%でありそしてフェノールが93.6重量%の混合物を連続して210g/時で取り出し、そしてこのカラムの足部の所で、フェノールが9.4重量%であり、メチルフェニルカーボネートが1.9重量%であり、そしてジフェニルカーボネートが88.7重量%の混合物を連続して48g/時で取り出した。これは、この反応槽の体積を基準にしたジフェニルカーボネート生成に関する空間-時間収率は0.048g・mL⁻¹・時⁻¹であることを表していた。用いたメチルフェニルカーボネートの20.5%がフェノールと反応して、エステル交換することにより、ジフェニルカーボネートが生じた。ジフェニルカーボネートの生成に関する選択率は、>99.9%であった、即ち副生成物は全く検出されなかった。

【0096】実施例17

（反応槽B、反応蒸留）10個のトレーが備わっているシーブプレートカラムの代わりに、183℃に等温自

動温度調節されておりそして10個のトレーが備わっている、長さが72cmで内部直径が4.75cmのパブルーキャップトレーカラムが用いられている、実施例15に記述したのと同じカラム装置中、そこに記述した条件下で、150g/時のメチルフェニルカーボネート、350g/時のフェノールと6.25g/時のオクチルスタノニクアシッドから成る混合物を反応させた。一定条件を確立した後、この装置のヘッドの所から、メタノールが1.3重量%でありジメチルカーボネートが8.5重量%でありそしてフェノールが90.2重量%の混合物を連続して365g/時で取り出し、そしてこのカラムの足部の所で、フェノールが6.2重量%であり、メチルフェニルカーボネートが14.0重量%であり、そしてジフェニルカーボネートが79.8重量%の混合物を連続して135g/時で取り出した。これは、この反応槽の体積を基準にしたジフェニルカーボネート生成に関する空間-時間収率は0.085g・mL⁻¹・時⁻¹であることを表していた。用いたメチルフェニルカーボネートの15.6%がフェノールと反応して、エステル交換することにより、ジフェニルカーボネートが生じた。ジフェニルカーボネートの生成に関する選択率は、>99%であった、即ち副生成物は全く検出されなかった。

【0097】特定のエステル交換課題に適合している本発明に従う技術を用いることで、方程式1に従う第一エステル交換段階において、圧力をかけることなくそして大過剰のジアルキルカーボネートを用いることなく、アリールカーボネート生成に関して、比較的低い温度でさへかなり高い空間-時間収率が得られると共に、従来技術に比較して（<0.02g/mL時）0.02から0.06g/mL時のアルコール生成が達成され、同時に、非常に高い選択率である>99.9%を達成することが可能である、即ちこの生成物流れ中では全く副生成物を検出することができない（>0.1重量%）、ことが上記実施例から分かる。本発明に従う技術を用いることにより、該アルキルアリールカーボネート類の変換は、反応蒸留装置の中でほとんど定量的に進行し、ここでこれらは、方程式3に従う不均等化反応による変換のみでなく、かなりの度合でまた、フェノールとのエステル交換で該ジアリールカーボネートを生じる。

【0098】本発明の特徴および態様は以下のとおりである。

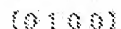
【0099】1. a) 第一カラムの中で、芳香族ヒドロキシル化合物を液体状態でヘッドから底部に送り込み、そしてジアルキルカーボネートを気体状態で上記液体流れに向かい合うように送り込み、ここで、この温度を100から300℃、好適には120から250℃、特に好適には150から240℃の範囲に維持し、そしてこの圧力を0.5から20バール、好適には0.8から15バール、特に好適には0.9から10バールの範

固に維持し、そしてここで、該ジアルキルカーボネートは、基礎的アルコールを、ジアルキルカーボネートとアルコールの全重量を基準にして0から5重量%、好適には0.1から3重量%、特に好適には0.2から2重量%部含んでおり、

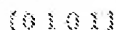
b) 該第一カラムのヘッドで、該ジアルキルカーボネートの基礎となっておりそしてエステル交換で放出される該アルコールを気体状態で取り出し、そして該第一カラムの底部で、本質的にアルキルアリールカーボネートから成る部分的に反応したエステル交換生成物を液体状態で取り出し、

c) 該第一カラムの底部流れを、第二カラムの中心部分の中に送り込み、ここで、該第一カラムから送り込まれる該底部流れの沸点に応じて、この温度を60から320℃、好適には65から305℃、特に好適には65から250℃の範囲に維持し、そしてこの圧力を0.05から10バール、好適には0.01から5バール、特に好適には0.2から2バールの範囲に維持し、そしてここで、送り込まれる該底部流れの中に含まれている該アルキルアリールカーボネートが該第二カラムの中心部分から出て行って本質的にそのヘッドにもその底部にも行くことができないように、この第二カラムに温度勾配をかけ、そして

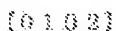
d) 該第二カラムのヘッドで、ジアルキルカーボネートと該基礎的アルコールと過剰の芳香族ヒドロキシル化合物の混合物を取り出し、そしてこの第二カラムの底部で、アルキルアリールカーボネートと芳香族ヒドロキシル化合物を含んでいてもよいジアリールカーボネートを取り出す、ような方法で、続いて連結されている2つのカラムの中でエステル交換反応を行うことを特徴とする、エステル交換反応で知られているようなカラム装置中、本質的に公知のエステル交換触媒の存在下、0.1から10モル、好適には0.2から5モル、特に好適には0.5から3モルの式



[式中、 R^1 は、直鎖もしくは分枝の C_1-C_6 -アルキル、シクロペンチルまたはシクロヘキシルを表す]を有するジアルキルカーボネート類と1モルの式

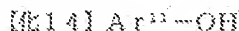
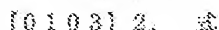


[式中、 Ar^1 は、下記の意味を有する]を有する芳香族ヒドロキシル化合物とのエステル交換を行うことによる、式



[式中、 Ar^1 は、未置換のフェニルまたはナフチルか、或は置換から三置換されているフェニルを表し、ここで、これらの置換基は、同一もしくは異なり、 C_1-C_6 -アルキル、 C_1-C_6 -アルコキシおよびハロゲ

ンから成る群に属している]を有するジアリールカーボネート類の製造方法。



[式中、 Ar^1 は、フェニルを表すか、或は C_1-C_6 -アルキル、 C_1-C_6 -アルコキシまたは塩素で置換されているフェニルを表す]を有する芳香族ヒドロキシル化合物、好適には未置換のフェノールを用いることを特徴とする、第1項記載の方法。

[0105] 3. ジメチルカーボネートまたはジエチルカーボネート、好適にはジメチルカーボネートを該ジアルキルカーボネート類として用いることを特徴とする、第1項記載の方法。

[0106] 4. c) に従う工程部分において、該第二カラムの中心部分の中で、アルキルアリールカーボネート1モル当たり2から20モル、好適には3-15モル、特に好適には3から10モルから成るフェノール過剰を確立することを特徴とする、第1項記載の方法。

[0107] 5. 該第一カラムが、充填物または内容物を備えており、3から50個、好適には3から30個、特に好適には5から20個の理論的プレート数を有しており、そしてその液体滞留量が、カラム内部体積の1から80%、好適には10から75%、特に好適には15から70%、そして非常に特に好適には15-50%であることを特徴とする、第1項記載の方法。

[0108] 6. 該第二カラムが、充填物または内容物を備えており、好適にはその中心部分に内容物を備えており、そしてその下の部分と上の部分に充填物を備えていることを特徴とする、第1項記載の方法。

[0109] 7. 内容物が備わっている該第二カラムの中心部分が、2から50、好適には2から25、特に好適には2から15個の理論的プレート数を有しており、そして液体滞留量が、これらの内容物の内部体積の5から80%、好適には10から75%、特に好適には15から70%、そして非常に特に好適には15から50%であることを特徴とする、第6項記載の方法。

[0110] 8. 該第二カラムの底部の下流に、該ジアリールカーボネートを単離するための更に一層の蒸留カラムが連結していることを特徴とする、第1項記載の方法。

[図面の簡単な説明]

[図1] 図1は本発明を例示する線図である。

[図2] 図2は本発明を例示する別の線図である。

[符号の説明]

A 反応槽

B 反応槽

a1 コンデンサ

a2 予熱器

a3 予熱器

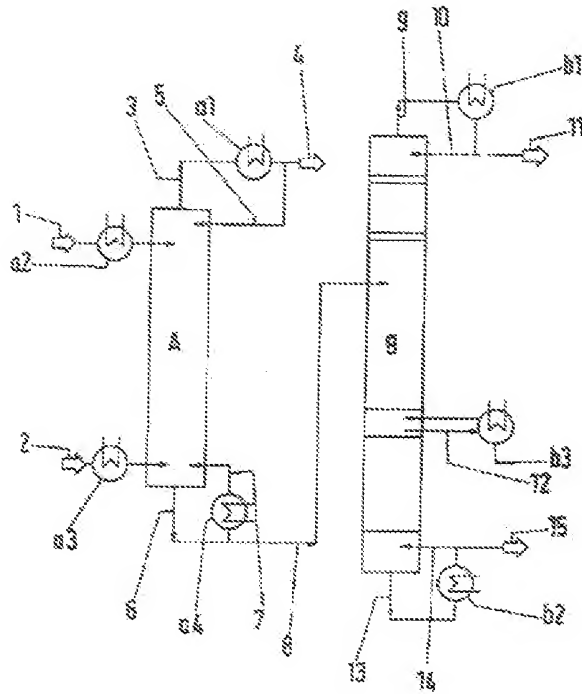
31

32

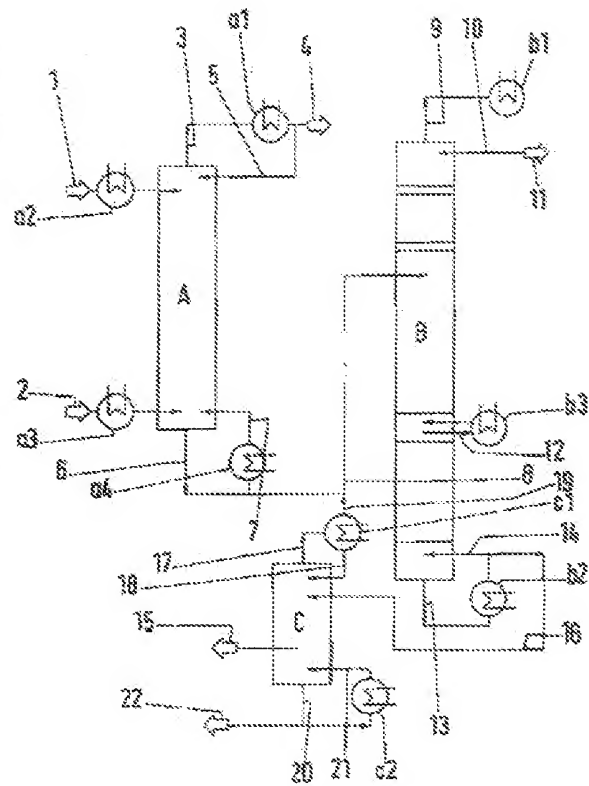
a4 ヒーター
b1 コンデンサ

b2 ヒーター

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 パウル・バグナー
ドイツ連邦共和国デー40597デュッセルド
ルフ・フリートホフシュトラッセ12

(72)発明者 ラインハルト・ランガー
ドイツ連邦共和国デー47860クレーフェル
ト・シヤイプラーシュユトラッセ111